



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 35 504 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:
H 01 J 49/40
G 01 N 27/62

⑳ Aktenzeichen: P 41 35 504.0
㉔ Anmeldetag: 28. 10. 91
㉕ Offenlegungstag: 29. 4. 93

DE 41 35 504 A 1

㉑ Anmelder:

Spectro Mass Spectrometry Gesellschaft für
analytische Massenspektrometrie mbH, 4190 Kleve,
DE

㉒ Vertreter:

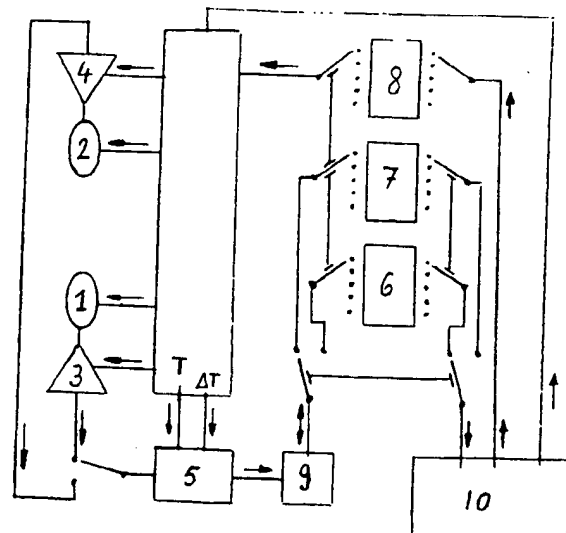
Cohausz, W., Dipl.-Ing.; Knauf, R., Dipl.-Ing.;
Cohausz, H., Dipl.-Ing.; Werner, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Schippan, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 4000
Düsseldorf

㉓ Erfinder:

Falk, Heinz, Prof. Dr., 4190 Kleve, DE; Wollnik,
Hermann, Prof. Dr., 6301 Fernwald, DE

㉔ Programmierbares Steuer- und Daten-Aufnahmesystem für Flugzeit-Massenspektrometer

㉕ Es wird ein Datenaufnahme-System für Flugzeit-Massenspektrometer vorgeschlagen, das gleichzeitig als Steuer-System für das Flugzeit-Massenspektrometer dienen kann. Für eine einstellbare Anzahl von Massendurchläufen definiert dieses System eine Reihe von ebenfalls einstellbaren Zeitintervallen, während derer entweder dem Flugzeit-Massenspektrometer Steuersignale zugeführt werden oder während derer die in einem angewählten Auffänger nachgewiesene und einstellbar verstärkte Ionenintensität integriert und für jedes Zeitintervall in einem dem Zeitintervall zugeordneten Speicherplatz aufsummiert wird. Diese Speicherplätze werden dann nach vorwählbar vielen Massendurchläufen und jeweiliger Addition der Massenspektren von einem separaten Rechner ausgelesen. Wichtig ist hierbei, daß die Zeitintervalle für einen Massendurchlauf in einer "Zeit-Liste" zusammengefaßt und verschiedene solche "Zeit-Listen" in beliebiger Reihenfolge den nacheinander ablaufenden Massendurchläufen zugeordnet werden.



DE 41 35 504 A 1

Die Scan-Geschwindigkeit von Flugzeit-Massenspektrometern ist deutlich höher als die aller anderen scannenden Massenspektrometer. Dies rührt daher, daß in Flugzeitmassenspektrometern die Dauer eines Massenspektrums im wesentlichen durch die Flugzeit des schwersten Ions gegeben ist (typisch 100 μ sec) und die Spektren verschiedener Massendurchläufe addiert werden müssen, während in allen anderen Systemen die Dauer eines Massenspektrums (typisch $\geq 100 \mu$ sec) dadurch bestimmt ist, wie schnell man magnetische und/oder elektrische Felder präzise verstellen kann, wobei allerdings zumeist nur ein einziges Spektrum registriert wird. Dieser Faktor 1000 an Aufnahmezeit für ein Einzelspektrum kann von keinem der existierenden Datenaufnahmesysteme einfach überbrückt werden. Das Beste, was man noch tun kann, ist ein digitales Speicheroszilloskop (einen Transientenrecorder) für diese Aufgabe einzusetzen. Da diese Geräte jedoch dafür ausgelegt sind nur relativ selten und nur für eine begrenzte Zeit eine hohe Datenrate zu verarbeiten, sind dadurch die Probleme von Flugzeit-Massenspektrometern, in denen solch ein hoher Datenfluß für lange Zeiten anfällt, nur teilweise zu lösen. Außerdem sind solche Systeme relativ unflexibel und nur langsam umschaltbar, was die Einsatzmöglichkeiten von Flugzeit-Massenspektrometern gegenüber ihren prinzipiell erreichbaren Möglichkeiten drastisch einschränkt.

Das Massenspektrum eines Flugzeit-Massenspektrometers ist eine sich mit der Zeit ändernde Ionenintensität, wobei ein einzelner Massenpeak nur einige oder einige 10 nsec lang ist und das Gesamtspektrum vielleicht einige 10 oder einige 100 μ sec. Wichtig ist hierbei, daß die einzelnen Massenpeaks sehr unterschiedliche Ionenintensitäten haben können; so daß es häufig von Vorteil ist, Ionen einzelner Massen (manchmal auch von ganzen Massenbereichen) verschieden empfindlichen Ionenauffängern zuzuführen sowie eventuell verschieden stark elektronisch nachzuverstärken.

Die Entscheidung für welche Massen oder Massenbereiche welche Auffänger bzw. welche Verstärker eingesetzt werden sollen, kann hierbei entweder von vorneherein festgelegt worden sein bzw. in einem "Test-Massendurchlauf" festgelegt werden, wobei solche "Test-durchläufe" (z. B. Zwischenauswertungen der angefallenen Massenspektren) immer wieder stattfinden könnten, z. B. nach 30, 100 oder 300 normalen Massendurchläufen. Die elektronische Verstärkung kann jedoch auch je nach Signalthöhe on-line verändert werden, wenn man das eigentliche Detektor-Signal den Verstärkern nur über eine Zeitverzögerungs-Leitung zuführt, während parallel dazu die Signalthöhe direkt von einem Komparator analysiert wird, der dann entscheidet, welche oder welcher der elektronischen Verstärker für die Verstärkung des verzögerten Signals eingesetzt werden sollen. Vorteilhaft ist es hierbei, wenn in dem Datenaufnahmesystem die Analog-Digital Konversion entsprechend der Umschaltung der Ionenauffänger oder der elektronischen Verstärker so verändert wird, daß das letztlich entstehende Digitalwort die registrierte Ionenintensität immer in denselben Einheiten darstellt. Bei einer achtfach höheren Verstärkung müßte demnach das entstehende Digitalwort durch 8 dividiert werden bzw. um drei Binärstellen nach rechts verschoben.

Insgesamt erscheint es vorteilhaft ein festverdrahtetes oder von schnellen Prozessoren kontrolliertes Steuersystem aufzubauen wie etwa in Abb. 1 gezeigt. Im

einzelnen handelt es sich hierbei um eine Reihe von Ionendetektoren (1) und (2) deren Ausgänge nach geeigneter Verstärkung (3) und (4) wahlweise einer Reihe von "Integratoren (5)" zugeführt werden, die entweder als Analog-Integrierer oder aber als Ionen-Zähler ausgebildet sein können, und deren Ergebnisse in Speichern (6) (oder (7)) als Digitalzahlen aufsummiert werden. Diese Integratoren sollen zu Zeiten T_i für die Zeitdauern ΔT_i , welche in einem Zeitlistenspeicher (8) abgelegt sind, aktiviert werden und die Ergebnisse den Inhalten der diesen Zeitdauern zugeordneten Speicherzellen A_i in (6) (oder B_i in (7)) in der Summationsschaltung (9) hinzuaddiert werden, wobei i in monoton aufsteigender Weise eine Reihe von Werten annehmen soll. Bei geeignetem Aufbau kann man — wenn gewünscht — auch zeitgleich die schon vorher erhaltenen Ergebnisse aus dem Speicher (7) (oder (6)) in den separaten Rechner (10) zur weiteren Auswertung bzw. zur on-line Überwachung übertragen. Die Größe der einzelnen "Zeit-Listen" kann in aufeinanderfolgenden Massendurchläufen durchaus verschieden sein. D. h. es kann z. B. $k \leq i \leq l$ im ersten und $l \leq i \leq m$ im zweiten Massendurchlauf sein. Hierbei macht es auch Sinn eine und dieselbe "Zeit-Liste" mehrfach in aufeinanderfolgenden Massendurchläufen einzusetzen. Da der Steuerungs-Ablauf sehr schnell aufeinanderfolgende Signale erfordert, soll er in den meisten Fällen durch eine spezielle Einheit erfolgen, die entweder in schneller Logik und/oder mit Signalprozessoren aufgebaut ist.

Kennzeichnet man zusätzlich jede der Zeitdauern ΔT_i in der "Zeit-Liste" mit einer aus einem oder mehreren Bit bestehenden Zahl, so kann man je nach Kennung entweder einen beliebigen oder einen der Kennung entsprechenden Integrator aktivieren oder alternativ ein Steuersignal an eine der Kennung entsprechende Elektrode des Flugzeit-Massenspektrometers anlegen, um etwa den Ionenstrahl während dieser Zeitdauer abzulenken oder abzubremesen. Im zweiten Fall kann die Kennung zudem noch aus einer gewissen Anzahl von Pulshöhen auswählen bzw. den Verstärkungsfaktor des entsprechenden Pulsausganges verändern. Im einzelnen kann es sich hierbei darum handeln, daß

1. die gemessenen Ströme von Ionen verschiedener Massen oder Massenbereiche verschieden empfindlichen Verstärkern über schnelle Multiplexer zugeführt werden,
2. die Ionen bestimmter Massen oder Massenbereiche so abgelenkt werden, daß sie in verschiedenen Ionenauffängern z. B. mit verschiedener Nachweis-Empfindlichkeit nachgewiesen werden,
3. die Ionen besonders intensiver Massenlinien oder Massenbereiche so stark abgelenkt und ausgeblendet werden, daß nur ein kleiner Teil der zugehörigen Ionen registriert wird und so Sättigungseffekte der Nachweis-Elektronik vermieden werden.

Im zweiten Falle muß man wissen, daß das Flugzeit-Massenspektrometer transversale und longitudinale Fokussierungskräfte besitzt, wobei der Ort eines transversalen Fokus dadurch ausgezeichnet ist, daß alle Ionen weitgehend durch denselben Punkt fliegen, und der Ort eines longitudinalen Fokus dadurch, daß Ionen gleicher Masse aber verschiedener Energie weitgehend gleichzeitig an ihm eintreffen. Eine Ablenkung, die nur Ionen einer Masse betreffen soll, muß also an einem Orte (oder in dessen Nähe) erfolgen, an dem sich solch ein longitudinaler Fokus befindet. Da die Fluggeschwindigkeit

keit der Ionen hoch ist, muß solch ein Ablenker aber nicht nur während einer sehr kurzen Zeit wirken, will er nur Ionen einer Masse ablenken, sondern auch noch physisch kurz sein, was dann indirekt einen geringen Elektrodenabstand bedingt und somit einen relativ guten transversalen Fokus am Orte dieses Ablenkens erfordert.

Da der begrenzt kleinen Ionenablenker und der kleinen Ionen-Fluggeschwindigkeiten wegen die Ablenkung nie unendlich schnell einsetzt und aufhört, ist es zumeist notwendig die eigentliche Unterscheidung zwischen den einzelnen Ionenpaketen durch Ein- und Ausschalten der Integratoren zu treffen. Will man die Ionen hochempfindlich und untergrund-frei durch Ionen zählen nachweisen, so kann man auch einen Ionenablenker in der Nähe des longitudinalen Fokus anbringen und den eigentlichen Ionendetektor ein Stück hinter diesem. Da hier die longitudinale Fokussierungsbedingung nur annähernd erfüllt ist, sind die Ionen auf einen etwas längeren Zeitraum verteilt, was die Zählfrequenz reduziert und damit nur eine einfachere Zählrichtung erfordert.

Um einen möglichst niedrigen Untergrund in dem Massenspektrum zu erhalten, ist es sinnvoll Ionen nur während der Extraktionszeit in das Massenspektrometer einzuschleusen, zu jedem anderen Zeitpunkt jedoch die aus der Quelle unkontrolliert austretenden Ionen durch einen Ablenker kurz hinter der Ionenquelle so abzulenken, daß sie nicht auf den Ionenauffänger gelangen können. Kontrolliert man sowohl die Höhe und Dauer der Ionenextraktionsspannung als auch die Höhe und Dauer der Ablenkspannung, so kann man diese Untergrundreduktion relativ leicht erreichen.

Wenn von einem 100 µsec Spektrum nur die letzten 20 µsec von Interesse sind, könnte man im Grunde 50 000 Spektren in einer Sekunde starten anstatt nur 10 000, was im allgemeinen deutlich bessere Ionenausbeuten bedingt. Allerdings müßte man hierfür in jedem Spektrum durch eine rechtzeitige Auslenkung des Ionenbündels diejenigen Ionen ausblenden, die in den ersten 80 µsec am Endauffänger ankommen würden. Natürlich wären in diesem Falle die ersten vier 20 µsec Spektren leer und man müßte die entsprechende Datenaufnahme durch eine oder mehrere leere "Zeit-Listen" von insgesamt 80 µsec Dauer überbrücken.

Patentansprüche

1. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer, dadurch gekennzeichnet, daß für jeden Datenaufnahmezyklus eine Anzahl N ($1 \leq i \leq N$) einstellbarer Zeiten T_i und zugehöriger Zeitintervalle ΔT_i festgelegt werden, wobei zu einigen dieser Zeiten T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ bestimmte Potentiale innerhalb des Flugzeit-Massenspektrometers verändert werden und durch dieselbe Einrichtung zu einigen dieser Zeiten T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ eine Aufsummierung der auf einem Auffänger auftreffenden und geeignet verstärkten Ionenströme begonnen oder beendet wird.

2. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Zeiten T_i und die Zeitdauern ΔT_i zusammen mit einer Kennung N_i in einer in elektronischen Speichern festgehaltenen Liste zusammengefaßt sind, wobei die Kennung bestimmte Verstärker und/oder Integratoren und/oder Ionenstrahl-Ablenker

und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem Flugzeit-Massenspektrometer charakterisiert.

3. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese zum Zeitpunkt T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ an bestimmte oder durch die Kennung charakterisierte Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem Flugzeit-Massenspektrometer in etwa konstante oder mit einem linearen oder quadratischen Anstieg überlagerte Spannungen anschaltet oder abschaltet, wobei diese Charakteristika je nach Kennung verschieden sein können.

4. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitpunkte T_i und/oder Zeitintervalle ΔT_i durch einen Testlauf aus einem Übersichtsspektrum am Beginn oder während der aktuellen Messung ermittelt werden.

5. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Spannungspulse an Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem Flugzeit-Massenspektrometer anlegt, welche schon mit statischen Potentialen beaufschlagt sind.

6. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß durch Spannungspulse, die an bestimmte Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber angelegt werden, die Ionen zwischen zwei Zeitpunkten in einem bestimmten Ionenauffänger registriert bzw. von einem bestimmten Verstärker verstärkt werden, wobei sich der entsprechende Ionenauffänger oder Verstärker von dem unterscheidet, der vor dem ersten oder der nach dem zweiten Zeitpunkt eingesetzt wird.

7. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Spannungspulse, die an bestimmte Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber angelegt werden, die Ionen zwischen zwei Zeitpunkten in den Wirkungsbereich anderer Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber gelangen, die entweder mit statischen Potentialen beaufschlagt sind und/oder mit vorausgegangenen oder nachfolgenden Pulsen beaufschlagt worden sind oder werden.

8. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gesteuerten Potentiale die Größe und Dauer des Ionenextraktionsfeldes der Ionenquelle bestimmen.

9. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gesteuerten Potentiale an einen Ionenablenker angelegt werden, der kurz nach der Ionenquelle angeordnet ist, wo die Ionen verschiedener Massen noch kaum voneinander getrennt sind, wobei diese Ablenkspannung im wesentlichen dann

anliegen soll, wenn die Ionenextraktionsspannung in der Ionenquelle nicht angeschaltet ist.

10. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkung des Detektorsignals zwischen zwei Zeitpunkten T_i und $T_i + \Delta T_i$ oder T_i und T_j verändert wird, wobei der entsprechende regelbare Verstärker ein elektronischer Verstärker sein kann oder ein Sekundärelektronen-Vervielfacher.

11. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Detektorsignal den elektronischen Verstärkern über eine Zeit-Verzögerungs-Leitung zugeführt wird, das Signal aber direkt über andere Verstärker einem Komparator, der dann entsprechend der Signalgröße den Verstärkungsfaktor der Verstärker nach der Verzögerungsleitung verändert.

12. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Begrenzung der Zeitintervalle ΔT_i oder $T_i - T_j$ für die Ionensignalintegration durch Ein- und Aus-Schalten der Summierungs-Schaltung vorgenommen wird.

13. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Begrenzung der Zeitintervalle ΔT_i oder $T_i - T_j$ für die Ionensignalintegration durch Ein- und Aus-Schalten der Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und oder Fokussierungs-Spannung vorgenommen wird.

14. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Begrenzung der Zeitintervalle Δ_i oder $T_i - T_j$ durch Ein- und Aus-Schalten der Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und oder Fokussierungs-Spannung vorgenommen wird und zum anderen durch Ein- und Aus-Schalten der Summierungs-Schaltung vorgenommen wird, wobei die eine Ein- und Aus-Schaltung als grobe Begrenzung und die andere als präzise Begrenzung verwendet wird.

15. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 10, 11, 12, 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufsummierung der Ionen für die Dauer gekennzeichnete Zeitintervalle durch einen Analog-Integrierer und zusätzlich für die Dauer derselben oder aber anderer anders gekennzeichnete Zeitintervalle separat durch einen schnellen Ionen-Zähler vorgenommen wird.

16. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß der erwähnte Ionenstrahl-Ablenker in dem Flugzeit-Massenspektrometer sich in der Nähe eines der Orte befindet, an dem die Ionen longitudinal fokussiert sind, d. h. daß Ionen gleicher Masse aber etwas verschiedener Energien sich weitgehend eingeholt haben, so daß der Ablenker weitgehend nur Ionen einer Masse ablenken und einem Detektor zuführen kann, der ein Stück hinter dem

Ablenker angebracht ist, wo das Ionenpaket seiner Energiebreite wegen auseinandergefallen ist und auf einen längeren Zeitraum verteilt ist, so daß die Ionen leichter einzeln gezählt werden können.

17. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 12, 13, 14, 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufsummierungen der Ergebnisse mehrere Massendurchläufe dadurch vorgenommen wird, daß die zu bestimmten Zeitintervallen ΔT_i oder $T_i - T_j$ gehörigen Ionenintensitäten in den verschiedenen Massendurchläufen in denselben Speicherplatz N_i addiert werden.

18. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufsummierungen der Ergebnisse einer Reihe von Massendurchläufen in definierten Speicherbereichen addiert werden, während gleichzeitig andere Speicherbereiche, in denen Ergebnisse vorangegangener Massendurchläufe gespeichert sind, von einem separaten Rechner ausgelesen werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

